

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



Europäisches Patentamt
European Patent Office.
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 271 919 A2**

①

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

② Anmeldenummer: 87118831.4

③ Anmeldetag: 18.12.87

④ Int. Cl. 4: B01D 53/36, B01J 23/22,
B01J 23/24, B01J 23/34,
B01J 23/82, B01J 23/85,
B01J 23/88, B01J 37/03

⑤ Priorität: 19.12.86 DE 3643605

⑥ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.06.88 Patentblatt 88/25

⑦ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑧ Anmelder: Dr. C. Otto Feuerfest GmbH
Dr.-C.-Otto-Strasse 222
D-4630 Bochum 5(DE)

Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
D-8000 München 19(DE)

⑨ Erfinder: Koschlig, Hans-Joachim, Dr.
Am Schamberge 10b
D-4630 Bochum-Dahlhausen(DE)
Erfinder: Hutter, Frank, Dr.
Randersackerstrasse 81
D-8700 Würzburg(DE)
Erfinder: Schmidt, Helmut, Dr.
Badstrasse 2
D-8705 Zelllingen(DE)

⑩ Vertreter: Barz, Peter, Dr. et al
Patentanwälte Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr.
P. Weinhold, Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S.
Schubert, Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8
D-8000 München 40(DE)

⑪ Trägerkatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Reduktion von Stickoxiden.

EP 0 271 919 A2

⑫ Ein für die Stickoxidreduktion geeigneter Trägerkatalysator weist auf einem festen porösen Trägerkörper eine Metalloxide enthaltende aktive Katalysatorbeschichtung auf, die nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt worden ist.

TRÄGERKATALYSATOR, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ZUR REDUKTION VON STICKOXIDEN

Die Erfindung betrifft einen Trägerkatalysator für die Stickoxidreduktion, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Reduktion von Stickoxiden in Verbrennungsabgasen.

Katalysatoren für die Entstickung von Abgasen aller Art werden in Folge des zunehmenden Umweltbewußtseins immer wichtiger. Derzeit wird insbesondere an technologischen Lösungen für die Entfernung von Stickoxiden aus den Abgasen von großen Verbrennungsanlagen, wie z.B. Kraftwerken, gearbeitet.

Das zur Zeit am weitesten entwickelte Verfahren ist das sogenannte SCR-(Selective Catalytic Reduction)-Verfahren, bei dem man dem Stickoxid-haltigen Abgasstrom Ammoniak zudosiert, der sich an geeigneten Katalysatoren mit dem Stickoxid zu Stickstoff und Wasser umsetzt. Die meisten Verfahren liegen in diesem Zusammenhang mit Katalysatoren vor, die aus Titandioxid mit Zuschlägen von Schwermetalloxiden, wie Wolframoxid oder Vanadinoxid, bestehen; siehe z.B. DE-B-24 58 888.

Die Nachteile dieser Katalysatoren liegen darin, daß die mechanischen und Erosionseigenschaften des keramischen Grundmaterials recht unbefriedigend sind (Standzeiten von 1 bis 3 Jahren), daß relativ große Mengen an teuren katalytisch aktiven Materialien verbraucht werden und daß aufgrund der hohen Schwermetallgehalte entsprechende Entsorgungsprobleme auftreten.

Im Rahmen umfangreicher Untersuchungen über die Entwicklung verbesserter Entstickungskatalysatoren, welche die genannten Nachteile nicht oder in geringerem Ausmaß aufweisen, haben die Erfinder die Verwendung kostengünstigerer poröser keramischer Trägermaterialien ins Auge gefaßt, die mit katalytisch aktiven Beschichtungen überzogen sind, die nur einen Bruchteil der Gesamtmasse des Trägerkatalysators ausmachen. Hierbei war Voraussetzung, daß die Trägermaterialien über eine ausreichende Porosität und dementsprechend große spezifische Oberfläche verfügen, um einen ausreichenden Umsatz zu gewährleisten. Dabei zeigte sich zunächst, daß das einfache Imprägnieren von keramischen Trägermaterialien mit Salzlösungen der katalytisch aktiven Komponenten nur zu sehr mäßigen Ergebnissen führt, weil die aktiven Komponenten beim Trocknungsprozeß durch die austretende Feuchtigkeit wieder an die Oberfläche des Trägerkatalysators transportiert werden. Auf diese Weise läßt sich somit keine ausreichend große aktive Oberfläche erzielen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß über den sogenannten Sol-Gel-Prozeß in den Poren eines festen porösen Trägerkörpers aktive Katalysatorbeschichtungen erzeugt werden können, die selbst eine gewisse Porosität aufweisen und dadurch zur Erhöhung der für katalytische Reaktionen zur Verfügung stehenden Oberfläche beitragen. Völlig überraschend war, daß die nach dem Sol-Gel-Prozeß in den porösen Trägerkörpern erzeugten aktiven Beschichtungen außerordentliche katalytische Aktivität besitzen, obwohl sie im wesentlichen amorph sind. Bisher wurde die katalytische Aktivität von Metalloxid-Katalysatoren, wie sie z.B. in der DE-B-24 58 888 beschrieben sind, mit dem Vorliegen bestimmter kristalliner Phasen (TiO_2 als Anatas, kristallines WO_3 etc.) in der Katalysatorzusammensetzung in Verbindung gebracht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Trägerkatalysator für die Stickoxidreduktion, der auf und in einem festen porösen Trägerkörper eine Metalloxyde enthaltende, aktive Katalysatorbeschichtung aufweist, welche nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt worden ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieses Trägerkatalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) eine Lösung von löslichen und hydrolysierbaren Verbindungen

A) mindestens eines Elementes aus der Gruppe Al, Si und Ti;

B) mindestens eines Elementes aus der Gruppe V, Mn, Fe, Co und Ni;

C) mindestens eines Elementes aus der Gruppe Cr, Mo, W und Sn;

D) gegebenenfalls mindestens eines Elementes aus der Gruppe Mg, Cu, Zn, La, Ce und Gd;

wobei der Anteil dieser Komponenten, ausgedrückt als Atomprozent der Elemente, 50 bis 98 Prozent

45 A), 1 bis 50 Prozent B), 0,5 bis 20 Prozent C) und 0 bis 5 Prozent D) und die Summe der Atomprozent 100% beträgt;

in einem organischen Lösungsmittel mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der Verbindungen stöchiometrisch erforderlichen Menge, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, umsetzt;

50 b) gegebenenfalls das entstandene Vorkondensat mit der zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Komponenten erforderlichen Wassermenge, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, weiterkondensiert;

c) einen festen porösen Katalysator-Trägerkörper mit der Lösung des Vorkondensats aus Stufe a) oder des weiterkondensierten Produkts aus Stufe b) beschichtet, wobei im erstgenannten Fall eine Weiterkondensation des Vorkondensats auf dem beschichteten Trägerkörper durchgeführt wird; und
d) den beschichteten Trägerkörper trocknet und wärmebehandelt.

5 Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung dieses Trägerkatalysators zur Reduktion von Stickoxiden, insbesondere zur Entstickung von Verbrennungsabgasen.

Als Träger für den erfindungsgemäßen Trägerkatalysator eignen sich insbesondere poröse keramische Trägermaterialien, z.B. aus Cordierit, Mullit, Steinzeug, Aluminiumoxid und/oder Aluminiumtitanaten. Besonders bevorzugt sind die in den DE-A-36 32 321 und 36 32 322 beschriebenen Trägerkörper aus einem
10 gebrannten keramischen Scherben von wabenförmiger Struktur mit einer freien (offenen) Querschnittsfläche von mindestens 80%. Der keramische Scherben weist eine möglichst geringe Eigenporosität auf, enthält aber Sekundärporen, die durch einen oder mehrere sogenannte Ausbrennstoffe gebildet worden sind. Die Sekundärporen sind dazu bestimmt, die Oberfläche zu vergrößern und ein Volumen zu schaffen, das von den durchströmten Längskanälen direkt zugänglich ist und in welches die katalytisch aktive Zusammensetzung eingelagert werden kann. Die Poren können vollständig, vorzugsweise aber nur teilweise mit der
15 Zusammensetzung gefüllt sein. Die Poren der Eigenporosität haben einen Durchmesser von gewöhnlich 10 bis 3000 nm, während der Porendurchmesser der Sekundärporen im Bereich von 4000 bis 60 000 liegt. Die Gesamtporosität des Scherbens, bestehend aus Primär- und Sekundärporosität der Zellenwände, beträgt vorzugsweise 30 bis 70%. Gegebenenfalls können der keramischen Rohmasse für den Trägerkörper mineralische Fasern zugesetzt werden, um dem stranggepreßten Trägerkörper eine erhöhte Standfestigkeit nach dem Formen zu verleihen. Für diesen Zweck eignen sich z.B. Fasern aus Glas, Steinwolle, Mullit oder Aluminiumoxid.

Zur Herstellung der aktiven Katalysatorbeschichtung werden die Ausgangskomponenten A), B), C) und gegebenenfalls D) in Form von hydrolysisierbaren (d.h. mit Wasser zum Oxid oder Hydroxid zersetzbaren)
25 und in organischen Lösungsmitteln löslichen Verbindungen eingesetzt. Für diesen Zweck geeignete Verbindungen sind z.B. Halogenide (z.B. Chloride), Nitrate, Sulfate, Carboxylate (z.B. Acetate), Acetylacetonate und Alkoholate (z.B. Methylate, Ethylate, Isopropylate und n-Butylate).

Als Lösungsmittel eignen sich nicht-wässrige, organische Lösungsmittel, z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder n-Butanol, Ether, wie Dimethoxyethan, Ester, wie Dimethylglykolacetat, und Ketone, wie Aceton oder Methyläthylketon.
30

Zur Herstellung des Vorkondensats werden die Ausgangskomponenten im gewünschten Mischungsverhältnis mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der Verbindungen stöchiometrisch erforderlichen Menge in dem organischen Lösungsmittel umgesetzt.

Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines Katalysators. Geeignete Katalysatoren
35 sind Protonen oder Hydroxylionen abspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele für verwendbare Katalysatoren sind organische und anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure, sowie organische oder anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen,
40 insbesondere Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin, besonders bevorzugt. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 3 Mol/Liter betragen.

Die Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des verwendeten organischen Lösungsmittels, vorzugsweise bei Raumtemperatur, durchgeführt.

Die Vorkondensation wird so weit geführt, daß die entstehende Vorkondensatlösung noch dünnflüssige
45 Konsistenz hat.

Die erhaltene Vorkondensatlösung kann als solche auf den Katalysator-Trägerkörper aufgetragen werden, worauf man den Hydrolyse- und Kondensationsprozeß, z.B. in wasserdampfhaltiger Atmosphäre, zu Ende führt.

Alternativ setzt man den Hydrolyse- und Kondensationsprozeß in der Vorkondensatlösung direkt fort,
50 indem man mindestens die zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysisierbaren Komponenten erforderliche Wassermenge, meist jedoch eine überstöchiometrische Wassermenge, zugebt.

Die Weiterkondensation erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart eines der vorstehend genannten Katalysatoren. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 5 Mol/Liter betragen.

Die Weiterkondensation wird bei Temperaturen von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt und zwar bis zu einer Viskosität der Lösung, die noch ein Aufbringen auf
55 den Katalysator-Trägerkörper gestattet.

Das Beschichten des Trägerkörpers mit der Vorkondensat- oder Weiterkondensat-Lösung kann nach üblichen Methoden erfolgen, z.B. durch Tauchen, Imprägnieren oder Sprühen. Die Beschichtung kann bei

Atmosphärendruck, Unter- oder Überdruck an der Luft oder unter Inertgas durchgeführt werden.

Der beschichtete Trägerkörper wird anschließend getrocknet, um das Lösungsmittel zu verflüchtigen, vorzugsweise 1 bis 24 Stunden bei 50 bis 200°C. Der getrocknete Trägerkatalysator wird dann wärmebehandelt, vorzugsweise 1 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von 200 bis 500°C, insbesondere

5 300°C. Bei dem auf diese Weise erhaltenen Trägerkatalysator beträgt die Beladung des Trägerkörpers mit aktiver Katalysatorbeschichtung vorzugsweise 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, insbesondere 10 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den unbeschichteten Trägerkörper. Die aktive Beschichtung ist röntgenamorph und hat eine spezifische Oberfläche von gewöhnlich 50 bis 500 m²/g, vorzugsweise 150 bis

10 350 m²/g. Der erfindungsgemäße Trägerkatalysator kann zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden und insbesondere zur Entstickung von Verbrennungsabgasen verwendet werden. Die behandelten Gasgemische enthalten im allgemeinen Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickoxide und gegebenenfalls Schwefeldioxid. Zu den in unschädliche Gase, wie z.B. Stickstoff, umzuwandelnden Stickoxiden zählen

15 z.B. NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₄ und N₂O₅. Die Reduktion der Stickoxide erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Ammoniak, dessen Menge sich nach dem Gehalt des behandelten Gasgemisches an Stickoxiden richtet. Gewöhnlich werden 0,5 bis 5 Mol Ammoniak pro 1 Mol Stickoxid eingesetzt.

Die Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt die Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO) in Gegenwart von

20 Ammoniak. Bei höheren Stickoxiden als NO ist die Anwesenheit von Sauerstoff nicht unbedingt erforderlich. Die Stickoxidreduktion kann bei Temperaturen von z.B. 100 bis 450°C bei Atmosphärendruck oder Überdruck durchgeführt werden.

Der erfindungsgemäße Trägerkatalysator hat gegenüber herkömmlichen Vollkatalysatoren und Trägerkatalysatoren unter anderem die folgenden Vorteile:

25 1. Der Trägerkörper ist eine hochporöse verschleißfeste Keramik mit niedrigem Eigengewicht (ca. 400 kg/cbm) und hohen freien Querschnitten (mindestens 80%), wodurch ein geringer Strömungswiderstand mit damit verbundenen Energieeinsparungen beim Gastransport erzielt werden.

2. Die Hauptmenge der katalytisch aktiven Substanz ist aufgrund des Auftragens in gelöstem Zustand in die Poren des Trägers eingebettet, während bei bekannten Metalloxid-Trägerkatalysatoren nur eine

30 oberflächliche Beschichtung mit einer Metalloxid-Dispersion erfolgt. 3. Die in den Träger eingelagerte katalytisch aktive Substanz ist im Gegensatz zu bloßen Oberflächenbeschichtungen gegen mechanischen Verschleiß geschützt.

4. Mit geringen Mengen Katalysatorsubstanz wird eine hohe katalytische Wirkung erzeugt.

5. Es werden nur geringe Absolutmengen an katalytisch aktiver Substanz auf und in den Träger

35 eingebracht, so daß auch der Schwermetallverbrauch äußerst gering ist. 6. Aufgrund der geringen Schwermetallgehalte im Träger kann der gesamte Katalysatorkörper recycled und bei der Herstellung von neuen Trägern verwendet werden.

7. Infolge des stabilen keramischen Trägerkörpers können nicht-verschlissene Katalysatorkörper gereinigt und neu beschichtet werden.

40 8. Durch die hohe Verschleißfestigkeit des Trägerkatalysators treten nur geringe Mengen an belastenden Stäuben auf, die die Umwelt belasten könnten.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung.

45 Beispiel 1

Herstellung des Trägerkatalysators

42,6 g (60 Atomprozent Ti) Ti(OC₂H₅)₄, 28,4 g (31,6 Atomprozent V) VO(OC₂H₅)₃ und 10,4 g (8,4

50 Atomprozent W) WCl₆ werden in 250 ml Methanol gelöst, worauf man 1,35 ml 0,01 m wässrige Salzsäure zugibt und die Lösung 2 Stunden bei Raumtemperatur rührt. Die zugegebene Wassermenge entspricht 1/16 der zur vollständigen Hydrolyse der Komponenten stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge. Ein mit Methanol vorbenetzter Wabenkörper aus Cordierit (ca. 35 cm³) wird 1 Stunde in die vorstehend

55 erhaltene Lösung eingetaucht, dann entnommen und 16 Stunden bei Raumtemperatur in einer Atmosphäre von 30 bis 50% relative Feuchte gelagert. Der erhaltene Trägerkatalysator wird dann 16 Stunden bei 120°C getrocknet und anschließend 5 Stunden bei 300°C wärmebehandelt.

Entstimmung von Verbrennungsabgasen.

Der beschichtete Wabenkörper wird in einen elektrisch beheizbaren Strömungsreaktor eingebracht, in den aus den folgenden Reingasen aufgebaute Gasgemische eingeleitet werden: Stickstoff, Sauerstoff, Stickstoffmonoxid, Ammoniak, Schwefeldioxid. Die Reingase werden hierbei Stahlflaschen entnommen, in eine Mischstrecke dosiert und über eine vorgeschaltete Vorwärmzone dem Katalysator zugeführt.

Der Gasvolumenstrom im Verhältnis zum Katalysatorvolumen (Raumgeschwindigkeit) beträgt 1500 h^{-1} . Die Messungen werden bei Temperaturen von 200 bis 360°C mit bzw. ohne Zudosierung von Sauerstoff durchgeführt.

Die NO-Minderung (%) wird anhand der in den Reaktor ein- bzw. austretenden Gase mit Analysatoren (z.B. Chemolumineszenz, chemische Sensoren) bzw. naßchemisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I genannt:

TABELLE I

	T_{kat} ($^\circ\text{C}$)	NO-Eingang (ppm)	O_2 -Gehalt (%)	$\text{NH}_3:\text{NO}$	NO-Minderung (%)
20	240	1000	-	0,65	38
	240		-	1	52,6
	280		-	0,65	51,5
25	280		-	1	71
	320		-	0,65	48,1
	320		-	1	77,4
30	360		-	0,65	51,8
	360		-	1	75,2
35	240	1000	3,1	0,65	53,7
	240		3,1	1	81,6
	280		3,2	0,65	52
40	280		3,2	1	89,5
	320		2,9	0,65	49
	320		3	1	87,7
45	360		3,1	0,65	52,3
	360		3,1	1	80

50 BEISPIELE 2 bis 4

55

Zusammensetzung der katalytisch aktiven Komponente aus den Oxiden von Ti, W und V

Bei- spiel	Zusammensetzung (Atom-%)			eingesetzte Ausgangsverbindungen			
	Ti	W	V	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (g)	WCl_6 (g)	$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (g)	0,01 m HCl (ml)
2	72	8,4	19,6	51,1	10,4	17,6	22,6
3	76	20	4,0	54,0	24,8	3,6	24,9
4	83	8,4	8,6	58,9	10,4	7,7	23,3

15 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und WCl_6 werden in 250 ml Methanol gelöst. 1/16 des angegebenen Volumens an 0,01 m HCl werden zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zugegebene Wassermenge entspricht 1/16 der zur vollständigen Hydrolyse der Ausgangsverbindungen stöchiometrisch erforderlichen Menge.

20 Zur Beschichtung eines Cordierit-Wabenkörpers wird in die Beschichtungslösung die restliche Menge an HCl gegeben, worauf man den Ansatz mit 750 ml Methanol verdünnt und 30 min rührt. Die erhaltene Lösung wird für die Tauchbeschichtung des Trägers eingesetzt. Eine Zwischenlagerung in feuchter Atmosphäre bei Raumtemperatur kann entfallen. Um eine ausreichende Katalysatorbeladung des Trägers zu erreichen, wird der Tauchvorgang nach kurzer (2 h) Zwischentrocknung bei 120°C gegebenenfalls mehrfach wiederholt (Kontrolle durch Auswiegen). Die Temperaturbedingungen entsprechen denen von Beispiel 1.

25 Die Messung der katalytischen Aktivität erfolgt unter den Bedingungen von Beispiel 1.

Für den mit 8,9 Gew.-% der katalytischen Zusammensetzung aus Beispiel 2 beschichteten Träger werden die in Tabelle II genannten Meßdaten erhalten.

30

TABELLE II

T_{kat} (°C)	NO-Eingang ppm	O_2 -Gehalt (%)	$\text{NH}_3 : \text{NO}$	NO-Minderung (%)
35 160	1000	3	0,66	33,6
200				49,1
40 240				65,6
280				86,8
320				91,5
320			0,96	92,5
45 360			0,66	91,5
400				96,2

50 Für den mit 7,3 Gew.-% der katalytischen Zusammensetzung aus Beispiel 3 beschichteten Träger werden die in Tabelle III genannten Meßdaten ermittelt.

55

TABELLE III

	T_{kat} (°C)	NO-Eingang ppm	O ₂ -Gehalt (%)	NH ₃ : NO	NO-Minderung (%)
5	160	600	0	0,66	32,5
	180				44,7
10	240				56,1
	280				68,4
	320				75,4
15	360				78,9
	400				78,9
	450				82,5

20 Für den mit 14,4 Gew.-% der katalytischen Zusammensetzung aus Beispiel 4 beschichteten Träger werden die in Tabelle IV genannten Meßdaten ermittelt.

TABELLE IV

	T_{kat} (°C)	NO-Eingang (ppm)	O ₂ -Gehalt (%)	NH ₃ : NO	NO-Minderung (%)
25					
30	120	980	3	0,89	26,5
	180				58,2
	260				85,4
	320	950		0,92	90,0
35	320			1,01	92,6
	320	980		0,98	92,9
	320	990		0,97	93,9
40	360				94,2
	400				94,2

Mit diesem Trägerkatalysator wurde auch ein technischer Pilotversuch durchgeführt:

45 Katalysatorvolumen: 11,4 l
Raumgeschwindigkeit: 3000 h⁻¹
Erdgasfeuerung mit einer NO-Einspeisung von 800 ppm
Katalysatortemperatur: 330°C
Sauerstoffgehalt: 6,2 Vol.-%
50 Verhältnis NH₃/NO = 1

BEISPIEL 5

55 Zusammensetzung der katalytisch aktiven Komponente aus den Oxiden von Ti, Cr und V

Herstellung eines Trägerkatalysators mit einer katalytischen Komponente der Zusammensetzung (in Atom-%)

83 Ti; 8,4 Cr; 8,6 V

200 g $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (83 Atom-% Ti) und 24,6 g $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (8,6 Atom-% V) werden gemischt. Die Mischung wird mit 13 g CrCl_3 (8,4 Atom-% Cr) h am Rückfluß gekocht, dann ist alles CrCl_3 gelöst. Es werden 1000 ml Methanol zugegeben. Die resultierende dunkle Lösung wird als Beschichtungslösung eingesetzt.

Die Beschichtung eines Cordierit-Wabenkörpers erfolgt nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren: Zwischenbehandlung 2 h bei 20 °C und 65 % rel. Feuchte, Zwischentrocknung 30 min bei 120°C; der Beschichtungsvorgang wird fünfmal wiederholt. Nach dem abschließenden Tempern 5 h bei 400°C sind auf dem Träger 14,5 Gew.-% katalytischen Materials aufgebracht.

Die Messung der katalytischen Aktivität erfolgt wie in Beispiel 1. Hierbei werden die in Tabelle V genannten Meßdaten ermittelt.

15

TABELLE V

T_{kat} (°C)	NO-Eingang (ppm)	O_2 -Gehalt (%)	NH_3 : NO	NO-Minderung (%)
160	1000	0	0,66	5,2
200				17,7
240				28,1
320				58,3
360				68,8
400				82,3

BEISPIEL 6

Zusammensetzung der katalytisch aktiven Komponente aus den Oxiden von Ti, Mo und V

Herstellung eines Trägerkatalysators mit einer katalytischen Komponente der Zusammensetzung (in Atom-%)

83 Ti; 8,4 Mo; 8,6 V

189 g $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (83 Atom-% Ti) und 24,4 g $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (8,6 Atom-% V) werden gemischt und in einem Eisbad gekühlt. Darin werden 22,9 g MoCl_5 (8,4 Atom-% Mo) gelöst und die Mischung mit 1000 ml Methanol verdünnt. Nach Zusatz von 3,7 ml Wasser wird 80 min gerührt, dann werden unter Rühren noch 56,3 ml Wasser zugesetzt. Es resultiert eine braune, viskose Lösung, die als Beschichtungslösung eingesetzt wird.

Die Beschichtung eines Cordierit-Wabenkörpers erfolgt wie in den Beispielen 2 bis 4. Nach fünfmaligem Beschichten und einer Temperung (5 h, 400°C) hat der Träger 15 Gew.-% katalytisches Material aufgenommen.

Die Messung der katalytischen Aktivität erfolgt wie in Beispiel 1. Hierbei werden die in Tabelle VI genannten Meßdaten ermittelt.

55

TABELLE VI

⁵	T _{kat} (°C)	NO-Eingang (ppm)	O ₂ -Gehalt (%)	NH ₃ : NO	NO-Minderung (%)
10	120	1000	0	0,7	21,5
	160	.			42,1
	200	.			55,1
	240	.			77,8
15	280	.			86,9
	320	.			90,0
	360	.			92,9
20	400	.			94,0

BEISPIEL 725 Zusammensetzung der katalytisch aktiven Komponente aus den Oxiden von Si, W und V

Herstellung eines Trägerkatalysators mit einer katalytischen Komponente der Zusammensetzung (in Atom-%)

30 83 Si; 8,4 W; 8,6 V

130 g Tetraethoxysilan Si(OC₂H₅)₄ (83 Atom-% Si) und 19,5 g VO(OC₂H₅)₃ (8,6 Atom-% V) werden gemischt. Darin werden 28,4 g WCl₆ (8,4 Atom-% W) gelöst und die Mischung mit 1500 ml Ethanol verdünnt.

Nach Zusatz von 3,5 ml Wasser wird 60 min gerührt, dann werden unter Rühren noch 52 ml Wasser zugesetzt. Die resultierende gelbbraune Lösung wird als Beschichtungslösung eingesetzt.

35 Die Beschichtung eines Cordierit-Wabenkörpers erfolgt wie in den Beispielen 2 bis 4. Nach zehnmaligem Beschichten und einer Temperung (5 h/400°C) hat der Träger 15 Gew.-% katalytisches Material aufgenommen.

Die Messung der katalytischen Aktivität erfolgt wie in Beispiel 1. Hierbei werden die in Tabelle VII genannten Meßdaten ermittelt.

40

TABELLE VII

⁴⁵	T _{kat} (°C)	NO-Eingang (ppm)	O ₂ -Gehalt (%)	NH ₃ : NO	NO-Minderung (%)
	120	950	0	0,7	5,2
	120	950	2,9	0,7	11,8
50	240	950	0	0,7	21,3
	240	950	2,8	0,7	66,5
	240	950	2,9	1,0	87,2
55	360	950	2,9	0,7	63,8
	360	950	2,8	1,0	88,4

Ansprüche

1. Trägerkatalysator für die Stickoxidreduktion mit einem festen porösen Trägerkörper, auf den eine Metalloxide enthaltende, aktive Katalysatorbeschichtung aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Katalysatorbeschichtung nach dem Sol-Gel-Prozeß erhalten worden ist, indem man
 - a) eine Lösung von löslichen und hydrolysierbaren Verbindungen
 - A) mindestens eines Elementes aus der Gruppe Al, Si und Ti;
 - B) mindestens eines Elementes aus der Gruppe V, Mn, Fe, Co und Ni;
 - C) mindestens eines Elementes aus der Gruppe Cr, Mo, W und Sn;
 - D) gegebenenfalls mindestens eines Elementes aus der Gruppe Mg, Cu, Zn, La, Ce und Gd;
 wobei der Anteil dieser Komponenten, ausgedrückt als Atomprozent der Elemente, 50 bis 98 Prozent A), 1 bis 50 Prozent B), 0,5 bis 20 Prozent C) und 0 bis 5 Prozent D) und die Summe der Atomprocente 100% beträgt.
- 15 in einem organischen Lösungsmittel mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der Verbindungen stöchiometrisch erforderlichen Menge, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, umsetzt;
 - b) gegebenenfalls das entstandene Vorkondensat mit der zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Komponenten erforderlichen Wassermenge,
 - 20 gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, weiterkondensiert;
 - c) einen festen porösen Katalysator-Trägerkörper mit der Lösung des Vorkondensats aus Stufe a) oder des weiterkondensierten Produkts aus Stufe b) beschichtet, wobei im erstgenannten Fall eine Weiterkondensation des Vorkondensats auf dem beschichteten Trägerkörper durchgeführt wird; und
 - d) den beschichteten Trägerkörper trocknet und wärmebehandelt.
- 25 2. Trägerkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Katalysatorbeschichtung aus Oxiden von Ti, V und W besteht.
3. Trägerkatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Trägerkörper ein gebrannter keramischer Scherben von wabenförmiger Struktur mit einer freien Querschnittsfläche von mindestens 80% ist.
- 30 4. Trägerkatalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Scherben aus Cordierit und/oder Mullit und/oder Steinzeug und/oder Aluminiumoxid besteht.
5. Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung des Trägerkörpers mit der aktiven Katalysatorbeschichtung 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf den unbeschichteten Trägerkörper, beträgt.
- 35 6. Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Katalysatorbeschichtung im wesentlichen amorph ist.
7. Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Katalysatorbeschichtung eine spezifische Oberfläche von 50 bis 500 m²/g hat.
8. Verfahren zur Herstellung des Trägerkatalysators nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - 40 man
 - a) eine Lösung von löslichen und hydrolysierbaren Verbindungen
 - A) mindestens eines Elementes aus der Gruppe Al, Si und Ti;
 - B) mindestens eines Elementes aus der Gruppe V, Mn, Fe, Co und Ni;
 - C) mindestens eines Elementes aus der Gruppe Cr, Mo, W und Sn;
 - D) gegebenenfalls mindestens eines Elementes aus der Gruppe Mg, Cu, Zn, La, Ce und Gd;
 wobei der Anteil dieser Komponenten, ausgedrückt als Atomprozent der Elemente, 50 bis 98 Prozent A), 1 bis 50 Prozent B), 0,5 bis 20 Prozent C) und 0 bis 5 Prozent D) und die Summe der Atomprocente 100% beträgt,
 - 50 in einem organischen Lösungsmittel mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der Verbindungen stöchiometrisch erforderlichen Menge, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, umsetzt;
 - b) gegebenenfalls das entstandene Vorkondensat mit der zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Komponenten erforderlichen Wassermenge, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators,
 - 55 weiterkondensiert;

c) einen festen porösen Katalysator-Trägerkörper mit der Lösung des Vorkondensats aus Stufe a) oder des weiterkondensierten Produkts aus Stufe b) beschichtet, wobei im erstgenannten Fall eine Weiterkondensation des Vorkondensats auf dem beschichteten Trägerkörper durchgeführt wird; und
d) den beschichteten Trägerkörper trocknet und wärmebehandelt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmebehandlung des beschichteten Trägerkörpers bei 200 bis 500°C durchführt.

10. Verwendung des Trägerkatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Reduktion von Stickoxiden, insbesondere zur Entstickung von Verbrennungsabgasen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55